

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-2927

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 4/70 | M F G | | | |
| 2/44 | M C R | | | |
| 36/06 | M P T | 8416-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-167427

(22) 出願日 平成5年(1993)6月14日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 早川 俊之

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 柴田 昌宏

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ブタジエン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 特定の触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、分子量および融点の制御も容易な高ビニル結合を有するブタジエン系重合体の製造方法を提供する。

【構成】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A) コバルト化合物、(B) R^1 , A1で示される有機アルミニウム化合物 (R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)、(C) 水、(D) ホルフィン化合物および (E) R^2 , A1X_nで示される含ハロゲン有機アルミニウム化合物 (R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、nは0、1、1.5、2を示す)、または (F) 活性ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物からなる触媒を用いてポリブタジエンを不活性溶媒存在下、または非存在下で製造するに当たり、(G) 界面活性剤を共存させて重合することを特徴とするブタジエン重合体の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)コバルト化合物、(B)一般式 R^1 , Al で示される有機アルミニウム化合物(R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)、(C)水、(D)ホスフィン化合物および(E)一般式 R^2 , AlX_n で示される含ハロゲン有機アルミニウム化合物(R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、nは0、1、1.5、2を示す)、または(F)活性ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物からなる触媒を用いてポリブタジエンを不活性溶媒存在下、または非存在下で製造するに当たり、(G)界面活性剤を共存させて重合することを特徴とするブタジエン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブタジエン系重合体の製造方法に関し、さらに詳細にはビニル結合含量が高く、かつ得られる結晶性重合体の融点を制御することが可能な新規な触媒系を用いたブタジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1, 3-ブタジエンを主成分とするブタジエン系重合体の構造は、触媒系に大きく左右される。例えば、遷移金属化合物とアルキルアルミニウムからなる触媒系では、シスあるいはトランスの1, 4-ポリブタジエンが得られることが知られている。また、 $CoBr_2 \cdot (PPh_3)_2$ 、トリアルキルアルミニウムおよび水からなる触媒系からは、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている【特公昭44-32425号公報】。また、上記触媒系の分子量調節剤として、活性ハロゲン化合物や含ハロゲン有機アルミニウム化合物を使用する分子量の制御された結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法も知られている【特公昭61-29362、29363号公報】。しかしながら、この触媒系では、塩化メチレンに代表されるハロゲン化炭化水素溶媒では高活性であるが、汎用的な炭化水素溶媒では重合活性が著しく低下し、得られる重合体の融点、分子量も十分ではないという問題がある。

【0003】これに対し、 $BuLi$ または $Cr(acac)_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$ からなる触媒系から、それぞれアタクチックおよびアイソタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている[A. F. Halsaら、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 1357 (1981); G. Nattaら、Chem. Ind. (Millan), 41, 1163 (1959)]。この触媒系においては、工業的生産を考えた場合、触媒活性に問題があり実用的ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技

術の課題を背景になされたもので、特定の触媒系を調製することにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、かつ結晶性であり、しかも重合体の結晶化度(融点)を制御することが可能なブタジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)コバルト化合物、(B)一般式 R^1 , Al で示される有機アルミニウム化合物(R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す)、(C)水、(D)ホスフィン化合物および(E)一般式 R^2 , AlX_n で示される含ハロゲン有機アルミニウム化合物(R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、nは0、1、1.5、2を示す)、または(F)活性ハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物からなる触媒を用いてポリブタジエンを不活性溶媒存在下、または非存在下で製造するに当たり、(G)界面活性剤を共存させて重合することを特徴とするブタジエン重合体の製造方法を提供するものである。

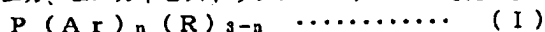
【0006】本発明で用いられる1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体としては、1-ペンチル-1, 3-ブタジエン、1-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、1-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、1-オクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

【0007】また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソブレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中の1, 3-ブタジエンの含有量は50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、50モル%未満ではブタジエン系重合体中のビニル結合含量の制御が困難となり好

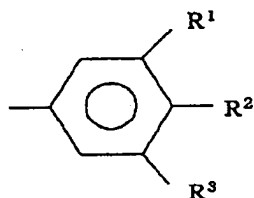
ましくない。

【0008】本発明で使用する(A)成分のコバルト化合物としては、有機基を含むコバルト化合物を挙げることができる。具体的には、コバルトの有機酸塩や錯体がある。コバルトの有機酸塩としては、有機溶媒への溶解性の面から、好ましくは炭素数4以上のコバルトの有機酸塩である。具体的な有機酸塩としては、酪酸塩、ヘキサ酸塩、ヘプチル酸塩、2-エチルヘキシル酸などのオクチル酸塩、デカン酸塩やステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸などの高級脂肪酸塩、安息香酸塩、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸などのアルキル、アラルキル、アリル置換安息香酸塩やナフトエ酸塩、アルキル、アラルキルもしくはアリル置換ナフトエ酸塩を挙げることができる。これらのうち、2-エチルヘキシル酸のいわゆるオクチル酸塩や、ステアリン酸塩、安息香酸塩が有機溶媒への優れた溶解性のために好ましい。

【0009】コバルトの錯体としては、配位子にアセチルアセトン、アセト酢酸エステルホスフィン、カルボニル、イソニトリル、ビリジンの含窒素化合物、サリチルアルデヒド、ジオキシム、ビニル化合物、シクロペンタジエニル、 π -アリル化合物、およびこれらの誘導体が配位した化合物を挙げることができる。具体的には、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのハロゲン化コバルトのビリジン錯体、トリスアセチルアセトナートコバルト、コバルトアセト酢酸エステル錯体、コバルトカルボニル、コバルトビストリフェニルホス



〔式中、Arは



を示し(ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基である)、Rはシクロアルキル基またはアルキル置換シクロアルキル基、nは0~3の整数を示す。]

【0013】 R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数は特に限定されないが、好ましくは1~6である。(D)ホスフィン化合物としては、トリ-(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-エチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリ-(3- t

*スフィンジクロライド、コバルトビストリフェニルホスフィンジブロミド、コバルトトリストリフェニルホスフィンクロリド、コバルトトリストリフェニルホスフィンブロミド、 π -シクロオクテニル- π -1,5-シクロオクタジエンコバルトなどを挙げることができる。これらのコバルト化合物のうち、有機酸塩、アセチルアセトン錯体、ビリジン錯体、ホスフィン錯体が重合溶媒への優れた可溶性のため、重合活性と分子特性制御の点から好ましい。

10 【0010】本発明で使用する(B)成分のR、A1(Rはアルキル、アリール基)で示される有機アルミニウム化合物成分としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、トリアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアル

20 キルアルミニウムが重合活性、分子特性制御の点から好ましい。

【0011】また、本発明の触媒のうち、(D)成分のホスフィン化合物は、重合触媒の活性化、ビニル結合構造および結晶性の制御に必須の成分であり、一般式(I)で表わされる有機リン化合物である。

【0012】

〔化1〕

(I)

50 -ブチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン、トリ-(3-フェニルフェニル)ホスフィン、トリ-(3,4,5-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ-(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ-

(4-ブトキシ-3, 5-ジブチルフェニル)ホスフィン、トリ(p-メトキシフェニルホスフィン)、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ(4-メチルフェニルホスフィン)、トリ(4-エチルフェニルホスフィン)、トリ(4-クロロフェニル)ホスフィンなどを使用することができる。これらのうち特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられ

【0014】本発明で用いられる(E)成分の R^1 、 A 、 $1X_n$ で示される含ハロゲン有機アルミニウム化合物(R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、 X はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、 n は0、1、1.5、2を示す)としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムセスキクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムセスキクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、臭化ジエチルアルミニウム、ヨウ化ジエチルアルミニウムが挙げられる。

【0015】本発明で用いられる(F)成分の活性ハロゲン化合物としては、3級炭素にハロゲンが結合した化合物、アリール基にハロゲンが結合した化合物、ベンジル基にハロゲンが結合した化合物、芳香族性を有するカチオン化合物にハロゲンが結合した化合物のことを意味する。ハロゲンの脱離したカルボカチオンが安定な化合物である。具体的には、t-ブチルハライド、t-アミルハライド、アリルハライド、クロチルハライド、ベンジルハライド、メチルベンジルハライド、クロルベンジルハライド、トリフェニルメチルハライド、トロピウムハライドを挙げることができる。上記化合物のハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができ

【0016】本発明で用いられる(G)成分の界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸などのアルキルベンゼンスルホン酸やジイソブチルナフタリンスルホン酸、ブチルナフタリンスルホン酸、ジイソブチルナフタリンスルホン酸などのアルキルナフタレンスルホン酸などのナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル、アルキルスルホ酢酸、 α -オレフィンスルホン酸、N-アシルタウリンなどのナトリウム、カリウム、カルシウム塩で代表されるスルホン酸塩、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステルなどのナトリウム、カリウム、カルシウム塩で代表される硫酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルア

ンモニウム、塩化ジラウリルジメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウムなどの脂肪族4級アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム塩、ピリジニウム塩などのカチオン系界面活性剤を挙げることができる。

【0017】なお、本発明において使用される触媒の使用量は、共役ジエン1モル当たり、(A)成分のコバルト化合物は、コバルト原子換算で0.001~1ミリモル、好ましくは0.01~0.5ミリモル程度である。また、(B)成分の有機アルミニウム化合物の使用量は、(A)成分のコバルト原子に対するアルミニウム原子の比、 Al/Co 比として、通常、1~1000、好ましくは5~500である。また、(C)成分の水の使用量は、(B)および(E)成分の有機アルミニウムのアルミニウム原子に対する水の当量比、 H_2O/Al として、通常、0.1~2.0、好ましくは0.25~1.50モルである。さらに、(D)成分のホスフィン化合物の使用量は、(A)成分のコバルト原子に対するリン原子の比、 P/Co 比として、通常、0.1~1.0、好ましくは0.3~5である。また、(E)成分の含ハロゲン有機アルミニウムの使用量は、(B)成分の有機アルミニウムとのモル比、有機アルミニウム/含ハロゲン有機アルミニウム比として、0.03~30である。また、(F)成分の活性ハロゲン化合物の使用量は、(B)成分の有機アルミニウムとのモル比、有機アルミニウム/活性ハロゲン化合物比として、通常、1~300、好ましくは3~100である。また、(G)成分の界面活性剤の使用量は、(A)成分のコバルト原子に対する界面活性剤の当量比で、界面活性剤/ Co としては、通常、0.01~10、好ましくは0.1~5である。

【0018】本発明に使用される触媒は、各触媒成分の添加順序に特に制限はないが、(C)成分の水と(G)成分の界面活性剤が連続の順序で添加された後、(B)成分および(E)または(F)成分のアルミニウムまたは活性ハロゲン化合物を添加し、(A)成分のコバルト化合物と混合する触媒の調製方法が好ましい。なお、触媒は、これを本発明の1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエンに接触させる前にあらかじめ各成分を混合して調製したおいてもよく、また重合反応器中で該共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。

【0019】本発明では、1,3-ブタジエンを主体とする共役ジエンを、前記触媒、すなわち(A)~(G)成分を主成分とする触媒を用い、不活性有機溶媒中で重合する。重合溶媒として用いられる不活性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサ

ン、n-ブタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジシクロエタン、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素溶媒、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0020】重合温度は、通常、 $-50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。重合反応は、回分式でも連続式でもよい。なお、触媒中の単量体濃度は、通常、 $5 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 35$ 重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して目的のブタジエン系重合体を得ることができる。

【0021】本発明の製造方法によって得られるブタジエン系重合体は、ブタジエン部分のビニル結合含量が70%以上、好ましくは70~99%、さらに好ましくは80~95%である。また、本発明によって得られるブタジエン系重合体は、結晶性を有し、その融点は $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。なお、本発明で得られるブタジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、 $5,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 800,000$ であり、 $5,000$ 未満では強度的性質に劣るために好ましくなく、一方、 $1,000,000$ を超えると加工性が劣り、ロールやバンバリーでの混練時にトルクが過大にかかったり、配合薬品やカーボンブラックなどの補強剤の分散が不良となり、加硫物の性能が劣るなどの問題が生じ好ましくない。

【0022】また、本発明で得られるブタジエン系重合体は、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比で表わされる分子量分布(M_w/M_n)を広い範囲にわたって変化させることができるが、通常、 $1.5 \sim 5.0$ であり、 1.5 未満は技術的に困難であり、一方、 5.0 を超えると物性が劣り、また低分子量が増加し好ましくない。

【0023】本発明により得られるブタジエン系重合体は、該重合体を単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして原料ゴムとして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤および加硫促進剤などの通常の加硫ゴム

配合剤を加えてゴム組成物とし、これを加硫し、機械的特性および耐摩擦性が要求されるゴム用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、その他の各種工業用品に用いることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。ブタジエン系重合体のビニル結合含量は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ブタジエン系重合体の融点は、DSC(示差走査熱量計)を用い、ASTM D3418に準じて測定した。重量平均分子量および数分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔(株)島津製作所製、C-4A〕を用い、 40°C 、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

【0025】実施例1~9

乾燥窒素雰囲気下で内容積 100ml の硬質ガラス製耐圧ビンにトルエン 40g 、1,3-ブタジエン(BD) 10g 、表1に示すそれぞれドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウムのトルエン溶液の所定量、水 16mg を加え、 10°C に冷却した。さらに、所定量のトリエチルアルミニウムとエチルアルミニウムセスキクロイドの混合有機アルミニウム(A1)のトルエン溶液を加え、30分間、有機アルミニウム成分の変性を行なった。続いて所定量のオクチル酸コバルト(Co)とトリフェニルホスフィン(P)混合物のトルエン溶液を加えて、 10°C で30分重合反応を行なった。なお、使用した触媒濃度、組成は、BD/Co(モル比) $=15000$ 、A1/Co(原子比) $=100$ 、Et, A1/Et, A1Cl, (モル比) $=90/10$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{A1}$ (当量比) $=0.7$ 、P/Co(原子比) $=2.5$ である。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行なった。次いで、多量のメタノール中に前記反応溶液を注ぎ、重合体を析出、凝固させた。さらに、 40°C で真空乾燥し、収量を測定し、重合体収率を求めた。得られた重合体の1,2-ビニル結合含量(%), 融点($^{\circ}\text{C}$)、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)を測定した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

| | (G) 成分 界面活性剤 | (G) 成分 割合 (wt%) | (B)/(E) (Al原子比) | (B)/(F) 7.63/0.97 | (G)/(A) | 収率 (%) | ビニル含量 (%) | 融点 (°C) | Mn ($\times 10^4$) | Mw ($\times 10^4$) | $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ |
|--------|-----------------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------|--------|--------------|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 実施例 1 | ドデシルベンゼン スルホン酸カリウム | 0.002 | 90/10 | — | 0.16 | 33 | 78 | 65 | 12.5 | 24.1 | 1.9 |
| " 2 | " | 0.004 | " | — | 0.32 | 42 | 80 | 63 | 12.7 | 24.5 | 1.9 |
| " 3 | ドデシルベンゼン スルホン酸カリウム | 0.0004 | " | — | 0.032 | 49 | 80 | 62 | 11.8 | 24.0 | 2.0 |
| " 4 | " | 0.002 | " | — | 0.16 | 61 | 81 | 68 | 11.7 | 23.3 | 2.0 |
| " 5 | " | 0.004 | " | — | 0.32 | 41 | 80 | 62 | 11.2 | 23.1 | 2.1 |
| " 6 | 塩化ジステアрилジメチル ベンジルアンモニウム | 0.004 | " | — | 0.32 | 32 | 80 | 64 | 12.2 | 22.3 | 1.8 |
| " 7 | " | 0.02 | " | — | 1.6 | 90 | 90 | 68 | 12.8 | 33.3 | 2.6 |
| " 8 | 塩化ジステアрил ジメチルアンモニウム | 0.002 | " | — | 0.16 | 40 | 79 | 62 | 12.0 | 24.8 | 2.1 |
| " 9 | " | 0.02 | " | — | 1.6 | 53 | 81 | 65 | 11.2 | 22.9 | 2.0 |
| 比較例 1 | なし | 0 | " | — | — | 25 | 79 | 62 | 11.9 | 24.6 | 2.1 |
| 実施例 10 | ドデシルベンゼン スルホン酸カリウム | 0.004 | 80/20 | — | 0.32 | 58 | 87 | 50 | 8.0 | 16.0 | 2.0 |
| " 11 | 塩化ジステアрилジメチル ベンジルアンモニウム | 0.002 | " | — | 0.16 | 58 | 81 | 58 | 8.7 | 16.8 | 1.9 |
| " 12 | " | 0.004 | " | — | 0.32 | 60 | 80 | 59 | 9.0 | 17.2 | 1.9 |
| " 13 | 塩化ジステアрил ジメチルアンモニウム | 0.002 | " | — | 0.16 | 74 | 82 | 57 | 8.1 | 16.8 | 2.1 |
| " 14 | " | 0.004 | " | — | 0.32 | 74 | 82 | 56 | 8.2 | 17.3 | 2.1 |
| 比較例 2 | なし | 0 | " | — | — | 31 | 79 | 62 | 9.4 | 18.9 | 2.0 |
| 実施例 15 | ドデシルベンゼン スルホン酸カリウム | 0.02 | — | 10 | 1.6 | 18 | 79 | 66 | 12.5 | 23.0 | 1.8 |
| " 16 | 塩化ジステアрилジメチル ベンジルアンモニウム | 0.02 | — | " | 1.6 | 33 | 86 | 65 | 13.6 | 25.5 | 1.9 |
| " 17 | 塩化ジステアрил ジメチルアンモニウム | 0.002 | — | " | 0.16 | 15 | 81 | 68 | 12.0 | 21.3 | 1.8 |
| 比較例 3 | なし | 0 | — | " | — | 11 | 81 | 66 | 11.7 | 21.3 | 1.8 |

【0027】比較例 1

実施例 1 で界面活性剤を使用しないほかは、実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を表 1 に示す。

【0028】実施例 10～14、比較例 2

実施例 1 で使用した含ハロゲン有機アルミニウムを、エ

チルアルミニウムセスキクロリドからジエチルアルミニウムクロリドを所定の組成比になるように代えた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。また、実施例 2 において界面活性剤を添加しないものを比較例 2 とした。結果を表 1 に示す。

【0029】実施例15~17

乾燥窒素雰囲気下で内容積100mlの硬質ガラス製耐圧ビンにトルエン40g、1,3-ブタジエン(BD)10g、表1に示すそれぞれドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウムのトルエン溶液の所定量、水16mgを加え、10℃に冷却した。さらに、所定量のトリエチルアルミニウムのトルエン溶液、続いてベンジルクロリド(R³X)のトルエン溶液を加え、2時間熟成した。続いて、所定量のオクチル酸コバルト(Co)とトリフェニルホスフィン(P)混合物のトルエン溶液を加えて、10℃で30分重合反応を行なった。なお、使用した触媒濃度、組成は、BD/Co(モル比)=15000、Al/Co(原子比)=100、Et, Al/R³X(原子比)=10、H₂O/Al(当量比)=0.7、P/Co(原子比)=2.5である。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-

t-ブチル-p-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行なった。次いで、多量のメタノール中に前記反応溶液を注ぎ、重合体を析出、凝固させた。さらに40℃で真空乾燥し、収量を測定し、重合体収率を求めた。得られた重合体の1,2-ビニル結合含量(%), 融点(℃)、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)を測定した。結果を表1に示す。

【0030】比較例3

- 10 実施例3で界面活性剤を使用しないほかは、実施例3と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

【0031】

【発明の効果】本発明のブタジエン系重合体の製造方法によれば、特定の触媒系を採用することによって種々の有機溶媒中で高活性の重合能を有し、得られる重合体も高ビニル結合含量であり、かつ結晶化度、換言すれば融点の制御が可能である。